Einwirkung von Propionaldeh... auf bernsteinsau...

Alfred Delisle

Einwirkung von Propionaldehyd

auf bernsteinsaures Natrium

bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

Ein Beitrag zur Perkin'schen Reaction.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

vorgelegt von

ALFRED DELISLE

aus Karlsruhe.

STRASSBURG,

Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz

(Heitz & Mündel)

1885.

Gift of
Harry East Miller

Dem Andenken seines theuern Bruders

Alfons Delisle

cand. math.

Geb. den 2. Jan. 1858, gest. den 27. Sept. 1882

gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Rudolph Fittig im Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die bei dieser Arbeit ertheilten Rathschläge, sowie für das mir während meiner Studienzeit so vielfach bewiesene Wohlwollen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Zur Geschichte der Perkin'schen Reaction.

Die sogenannte Perkin'sche Reaction, die sich ungemein fruchtbar, namentlich für den Aufbau von complicirteren, organischen Verbindungen erwiesen hat, findet ihren geschichtlichen Ursprung in der ersten Synthese des Cumarins. Die Thatsache, dass das Cumarin beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure gespalten wird, war die Veranlassung, dass W. H. Perkin[1] im Jahre 1868 den Versuch machte, ausgehend von der Essigsäure- und Salicylsäure-Reihe, das Cumarin synthetisch darzustellen.

Gleich der erste Versuch glückte. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Salicylaldehyds konnte Perkin in dem Reactionsprodukt Cumarin nachweisen. Er dachte sich den Vorgang damals so, dass in erster Linie Acetylsalicylaldehyd gebildet und dieses unter Wasserabspaltung in das Cu-

[1] Journ. chem. soc. XXI. p. 53. 1868.

marin übergehen würde und formulirte diesen Gedanken in folgender Weise:

$$\text{I}\quad \left.\begin{array}{r}(CH.O)\\ C_6H_4\\ Na\end{array}\right\}O \;+\; \left.\begin{array}{r}C_2H_3\\ C_2H_3\end{array}\right\}O \;=\; \left.\begin{array}{r}(CH.O)\\ C_6H_4\\ C_2H_3O\end{array}\right\}O \;+\; \left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\ Na\end{array}\right\}O$$

$$\text{II}\quad \left.\begin{array}{r}(CHO)\\ C_6H_4\\ C_2H_3O\end{array}\right\}O \;-\; H_2O \;=\; \left.\begin{array}{l}\begin{pmatrix}CO\\ C_6H_3\end{pmatrix}\\ \begin{pmatrix}CO\\ CH_3\end{pmatrix}\end{array}\right\}\text{(Cumarin)}$$

Bald darauf [1] gelang es ihm auch das intermediäre Acetylsalicylaldehyd zu isoliren. Perkin fand zu seinem Erstaunen, dass dieses beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unverändert bleibt, dass aber auf Zusatz von essigsaurem Natrium Cumarin in reichlicher Menge gebildet wird.

Noch in demselben Jahre trat Fittig [2] aus theoretischen Gründen den Ansichten Perkin's entgegen. Er wies darauf hin, dass die Constitution der Cumarsäure, wie sie sich aus der von Perkin für das Cumarin abgeleiteten Formel ergibt:

$$\left.\begin{array}{l}(CO)\\ \;C_6H_3\\ \begin{pmatrix}CO\\ CH_3\end{pmatrix}\end{array}\right\}\text{Cumarin} \qquad \begin{array}{c}CO.OH\\ |\\ C_6H_4\\ |\\ \begin{pmatrix}CO\\ CH_3\end{pmatrix}\end{array}\quad \text{Cumarsäure (nach Perkin)}$$

durchaus nicht mit ihrem chemischen Verhalten im Einklang steht. Auch widerspricht das indifferente Verhalten des Acetylsalicylaldehyds gegenüber Essigsäureanhydrid entschieden der Bildung des Cumarins aus ersterem durch Wasserabspaltung; während zudem Fittig die Annahme sehr bedenklich schien, dass der Benzolrest, wie Perkin vermuthete, einen Theil des Wasserstoffs zur Wasserbildung liefere.

[1] Journ. chem. soc. XXI, p. 187.

[2] Zeitschrift für Chemie. N. F. Band IV, p. 595.

Fittig verglich hingegen die Bildungsweise des Cumarins mit der, schon seit dem Jahre 1856 bekannten, Synthese der Zimmtsäure von Bertagnini[1]. Diese Säure wurde damals aus Acetylchlorid und Bittermandelöl dargestellt. Fittig[2] selbst hatte dieselbe Reaction, um sich davon zu überzeugen, mit Butyrylchlorid ausgeführt und ein höheres Homologe der Zimmtsäure, die Phenylangelicasäure, erhalten. Er fasste die Reaction von Bertagnini in folgender Weise auf:

$$C_6H_5.CH.O + CH_3.CO.Cl = C_6H_5.CH = CH - COOH + HCl$$

In ganz analoger Weise sollte der Process bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des Salicylaldehyds vor sich gehen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} ONa \\ CH.O \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3\,CO \end{matrix} \Big\rangle O = C_6H_4 \begin{matrix} ONa \\ CH = CH - CO.OH \end{matrix} + CH_3\,COOH$$

$$C_6H_4 \begin{matrix} ONa \\ CH = CH - COOH \end{matrix} + CH_3\,CO.OH = C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ CH = CH - COOH \end{matrix} + CH_3\,CO.ONa$$

Die so entstandene Oxyzimmtsäure geht bei der hohen Temperatur in eine lactidartige Verbindung, das Cumarin über:

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ CH = CH - COOH \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} O\overline{\qquad\qquad\quad}| \\ CH = CH - CO \end{matrix} + H_2O$$

Diese Auffassung der Constitution des Cumarins, als ein inneres Anhydrid der Oxyzimmtsäure, ist durch vielseitige Versuche vollkommen bestätigt worden. Auf der anderen Seite hat die erwähnte Anschauung über den innern Vorgang bei der Perkin'schen Reaction durch Fittig selbst in späterer Zeit ihre Berichtigung erfahren; sie bleibt jedenfalls insofern von Wichtigkeit, als sich ihr Perkin sowohl, wie auch andere Chemiker für lange Zeit angeschlossen haben.

1 Ann. d. Ch. 108, p. 125.

2 Zeitschrift für Chemie. N. F. Band V, p. 332.

Nach Verlauf von 9 Jahren erschien eine zweite, sehr ausgedehnte Arbeit von Perkin[1]. Eine bedeutende Ausbeute an Cumarin, die er durch Erhitzen von Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium erzielte, ermuthigte ihn zur Fortsetzung der Versuche auch in anderer Richtung. Bei Anwendung von Bittermandelöl statt Salicylaldehyd erhielt er Zimmtsäure.

Die Gleichungen, die er für die Bildung derselben aufstellte:

$$\text{I} \quad 2\ C_6H_5\,CH.O + \begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix} C_6H_5\,CH=CH-CO \\ C_6H_5\,CH=CH-CO \end{matrix}\!\!>\!O + 2\ H_2O$$

$$\text{II} \quad \begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CO \\ C_6H_5-CH=CH-CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O = 2\ C_6H_5{\cdot}CH=CH-CO.OH$$

widersprachen jedoch der Thatsache, dass Bittermandelöl mit Essigsäureanhydrid — wie Geuther[2] und Hübner[3] bewiesen haben — nicht Zimmtsäure sondern das Diacetat des Benzyliden:

$$C_6H_5{\cdot}CH\!\!<\!\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}$$

liefert.

Dem essigsauren Natrium musste somit doch eine bestimmte Wirkung bei dem Processe zugeschrieben werden. Um dieser auf die Spur zu kommen, ersetzte Perkin das essigsaure Salz das eine Mal durch buttersaures, das andere Mal durch valeriansaures Natrium; das Resultat in allen Fällen war aber bei einer Versuchstemperatur von 180° zu seiner grossen Verwunderung gleichfalls Zimmtsäure. Die Reaction blieb ihm vollständig ein Räthsel.

Perkin dehnte alsbald die Versuche mit Erfolg auf andere Anhydride und die betreffenden Salze aus unter

[1] Journ. chem. soc. 1877. vol. I. p. 388.

[2] Ann. d. Ch. 106. p. 251.

[3] Zeitschrift für Ch. 1867. p. 277.

Beibehaltung von Benzaldehyd. So erhielt er mit Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium eine Säure, die er Phenylcrotonsäure nannte und als folgendermassen :

$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CO.OH$$

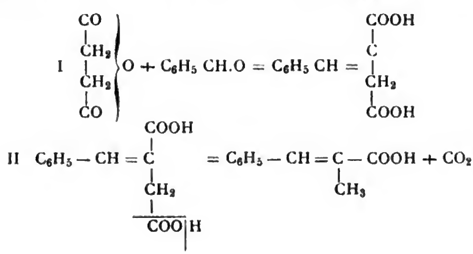
constituirt annahm, in der allerdings etwas willkürlichen Vorausetzung, dass das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe mit 2 Wasserstoffatomen einer der endständigen CH_3 Gruppen des Propionsäureanhydrids austrete.

Bei Anwendung von Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natrium resultirte die nächste Homologe der Phenylcrotonsäure, die Phenylangelicasäure, der bei gleicher Voraussetzung wie im vorigen Fall die Constitution :

$$C_6H_5 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$$

zukommen musste.

Endlich zog er das Anhydrid der Bernsteinsäure in den Kreis seiner Untersuchungen. Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit bernsteinsaurem Natrium und Bernsteinsäureanhydrid entstand unter Kohlensäure-Entwicklung eine einbasische Säure, die dieselbe Zusammensetzung wie die Phenylcrotonsäure besass, jedoch nicht damit identisch war. Perkin nannte sie daher Isophenylcrotonsäure und erklärte ihr Entstehen in folgender Weise:



Während in der Folge die Perkin'sche Reaction experimentell ausgebeutet wurde, war man in der Theorie derselben noch nicht weiter gekommen und namentlich war die Constitution der erhaltenen ungesättigten Säuren nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Es war das Verdienst Fittig's, eine Entscheidung in dieser Beziehung herbeigeführt zu haben. Im Laufe seiner erfolgreichen Untersuchungen über die ungesättigten Säuren, von denen die erste Abhandlung im Jahre 1877 erschien, hatten sich insbesondere durch das Studium der Bromwasserstoffadditionsprodukte jener Säuren höchst interessante Thatsachen ergeben. Es hatte sich herausgestellt[1], dass diejenigen einfach gebromten Säuren, die durch Bromwasserstoffanlagerung an die ungesättigten Säuren mit der doppelten Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom entstanden sind, unter einfachen Bedingungen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Kohlensäureabspaltung übergehen; während die Bromwasserstoffadditionsprodukte derjenigen ungesättigten Säuren, bei denen das γ-Kohlenstoffatom ein ungesättigtes ist, unter gleichen Umständen den höchst merkwürdigen Uebergang in Lactone zeigen.

In direktem Widerspruch mit diesen Erfahrungen schienen einige Versuche von Perkin zu stehen, insofern auch Uebergänge in ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei den Derivaten solcher Säuren beobachtet wurden, deren Repräsentant die Phenylcrotonsäure ist und denen man bisher allgemein die Formel

$$R - CH = CH - CH_2 - CO.OH$$

zugeschrieben hatte. Diese von Perkin aufgestellte Constitutionsformel jedoch ist, wie Fittig ausführte, eine rein hypothetische und geht durchaus nicht mit Nothwendig-

[1] Ann. d. Ch. 195, p. 169.

keit aus der synthetischen Bildung jener Säuren hervor. Hingegen liegt die Vermuthung nahe, dass die Säuren in anderer Weise, als es Perkin annimmt, entstanden sind, dass nämlich der Sauerstoff der Aldehydgruppe nicht mit zwei Wasserstoffatomen einer der CH_3-Gruppen, sondern einer der, dem Carboxyl benachbarten CH_2-Gruppen austritt. Diese Anschauung wird unterstützt durch eine zuerst von Baeyer ausgesprochene, von Wislicenus, Conrad und anderen experimentell begründete Ansicht, wonach eine an ein Kohlenstoffatom angelagerte CO-Gruppe den gleichfalls mit jenem Kohlenstoff verbundenen Wasserstoff zu leichterm Austausch befähigt, dagegen auf fernerstehende Wasserstoffatome keinen derartigen Einfluss mehr ausübt. — Auf Grund derselben würde der Phenylcrotonsäure folgende Constitutionsformel entsprechen:

$$C_6H_5 - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - COOH$$

und dann würde auch das, von Perkin beobachtete Verhalten der Bromwasserstoffadditionsprodukte der abgeleiteten Säuren

$$C_6H_5 - \overset{\beta}{C}H = \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{\alpha}{C}}} - COOH$$

vollständig mit den Erfahrungen Fittig's im Einklang stehen.

Der experimentelle Nachweis für die Richtigkeit dieser Ansichten wurde durch die Arbeiten von Conrad und Bischoff einerseits, und Baeyer und Jackson andererseits geliefert. Die ersteren haben in ihrer Untersuchung[1] gezeigt, dass der Phenylcrotonsäure unzweifelhaft die Formel:

$$C_6H_5 - CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} - COOH$$

[1] Ann. d. Ch. 204.

zukommt, und von Baeyer und Jackson[1] wurde die analoge Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH = \overset{}{C} - COOH \\ \qquad\qquad\quad\; | \\ \qquad\qquad\quad C_2H_5 \end{array}$$

für die Phenylangelicasäure bewiesen.

Somit war es thatsächlich, dass bei der Perkin'schen Synthese das der Carboxylgruppe der angewandten Säure (resp. Säureanhydrids) benachbarte Kohlenstoffatom und nicht, wie Perkin angenommen, das von der Carboxylgruppe am weitesten entfernte Kohlenstoffatom an der Reaction Theil nimmt.

Da sich hiernach für die Phenylcrotonsäure die von Perkin der Isophenylcrotonsäure zugeschriebene Constitution ergeben hat, so musste der Isophenylcrotonsäure in Wirklichkeit die ehemalige Formel der Phenylcrotonsäure zukommen. Diese stimmt auch besser auf ihre Entstehung aus der zweibasischen Säure:

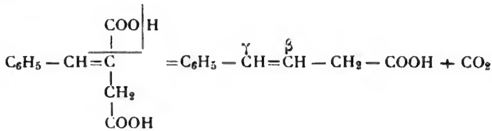
$$\begin{array}{rl} & COOH \\ & | \\ C_6H_5 - CH = & C \\ & | \\ & CH_2 \\ & | \\ & COOH \end{array}$$

Denn während Perkin, um auf seine Constitutionsformel der Isophenylcrotonsäure zu kommen, annehmen musste, dass die Kohlensäure sich von einem, an der Reaction ganz unbetheiligten, Kohlenstoffatom abspaltet, ergibt sich die Bildung einer Säure:

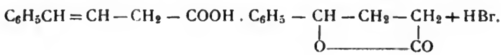
$$C_6H_5\ CH = CH - CH_2 - COOH$$

[1] Ber. d. ch. G. XIII, p. 115.

viel natürlicher, indem das angegriffene Kohlenstoffatom nebst seinem Wasserstoff auch die Carboxylgruppe verliert :

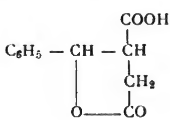


Die Isophenylcrotonsäure zeigt auch in Uebereinstimmung mit ihrer Constitution das allgemeine Verhalten jener ungesättigten Säuren, bei denen die doppelte Bindung von dem γ-Kohlenstoffatom ausgeht; das Bromwasserstoffadditionsprodukt geht beim Kochen mit Wasser quantitativ in das Phenylbutyrolacton über:



Dieser Versuch gab indirekt den Anstoss zu der Wiederbelebung der Frage: welches ist der innere Vorgang bei der Perkin'schen Reaktion ?

Bei der Darstellung der Isophenylcrotonsäure nämlich aus Bernsteinsäureanhydrid, bernsteinsaurem Natrium und Benzaldehyd beobachteten, Fittig und Jayne[1] die Bildung einer zweiten Säure von der Zusammensetzung $C_{11} H_{10} O_4$, die sich im weiteren Verlauf der Untersuchung als Phenylparaconsäure:



[1] Ber. XIV, p. 1824 und Ann. d. Ch. 216, p. 97.

herausstellte und die schon beim Erhitzen auf 150° unter Kohlensäureabspaltung in Isophenylcrotonsäure übergeht. Von ganz besonderer Wichtigkeit war aber die Beobachtung, dass die Ausbeute an den beiden Säuren eine weit günstigere ist bei Anwendung von Essigsäureanhydrid an Stelle des Bernsteinsäureanhydrids und dass bei einer Versuchstemperatur von 100° statt 130°-140° vorwiegend Phenylparaconsäure gebildet wird. In Anbetracht dieser Thatsachen hat Fittig wichtige Schlussfolgerungen gezogen, die wir hier kurz zusammenfassen wollen:

1) Bei der Perkin'schen Reaktion erfolgt die Condensation nicht, wie bisher angenommen wurde, zwischen dem Aldehyd und dem Säureanhydrid, sondern zwischen dem erstern und dem vorhandenen Natriumsalz.

2) Die Wasserabspaltung bei der Reaktion ist kein primärer Process, sondern Aldehyd und Natriumsalz treten zu einem Molekül zusammen unter Bildung einer Oxyverbindung:

$$R.CH.O + R_1 CH_2 - COOH = RCH(OH) - CH.R_1 - COOH$$

die allerdings, unter den obwaltenden Verhältnissen in der Regel unbeständig, unter Wasserabspaltung in eine andere Verbindung übergeht.

Die unter 1) ausgesprochene Ansicht fand nicht gleich die Zustimmung der Chemiker, standen ihr doch vor Allem die Versuche Perkin's entgegen, der bekanntlich aus Essigsäureanhydrid und Bittermandelöl, sowohl mit essigsaurem, als auch buttersaurem und valeriansaurem Natrium Zimmtsäure erhalten hatte. Um diesen Widerspruch zu lösen, unternahm es Slocum[1], auf die Veranlassung Fittig's hin, die Versuche von Perkin zu wiederholen.

1 Ann. d. Ch. 227, p. 53

Diese mit aller Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass bei einer Versuchstemperatur von 100°, bei der die Reaction schon eintritt, keine Spur von Zimmtsäure entsteht, dass vielmehr stets diejenigen Säuren erhalten werden, deren Bildung sich aus der Zusammenwirkung des Aldehyds mit dem angewandten Natriumsalz ergibt.

Dass Perkin in allen Fällen Zimmtsäure erhalten hatte, lässt sich nur damit erklären, dass bei der hohen Temperatur, bei der er arbeitete, durch Wechselwirkung zwischen Essigsäureanhydrid und den verschiedenen Salzen stets essigsaures Natrium gebildet und hierdurch das Entstehen der Zimmtsäure ermöglicht wurde.

War hiermit schon der Haupteinwand gegen die erste Folgerung Fittig's beseitigt, so fand dieselbe auf der andern Seite die Bestätigung ihrer Richtigkeit durch die Arbeiten von Charles Stuart[1]. Die von dem letzteren ausgeführten, von Fittig angeregten Versuche haben nämlich bewiesen, dass die Einwirkung von Aldehyden bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf die Natriumsalze auch solcher Säuren vor sich geht, die, wie z. B. die Malonsäure oder Isobernsteinsäure, Anhydride zu bilden nicht im Stande sind.

Was die zweite von Fittig abgeleitete Folgerung anbetrifft, dass bei der Perkin'schen Reaction in erster Linie Oxyverbindungen entstehen, und dass die Wasserabspaltung ein secundärer Process ist, so war anzunehmen, dass der direkte Nachweis für das Auftreten jener Oxyverbindungen wegen der voraussichtlichen Unbeständigkeit derselben mit Schwierigkeiten verbunden sein würde. Indessen hat Fittig auf einen entscheidenden Versuch hingewiesen. Es handelte sich darum zu zeigen,

[1] Journ. chem. soc. 1883. p. 403.

ob die Reaction in normaler Weise auch in dem Falle eintritt, wenn das der Carboxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom nur noch eine Valenz gegen Wasserstoff ausgetauscht besitzt, wie dies z. B. bei der Isobuttersäure zutrifft. Unter diesen Bedingungen war eine Condensation im Sinne der Würtz'schen Aldolbildung recht gut denkbar, während ein Zusammenhang des Aldehyds mit der Säure (resp. deren Natriumsalz) unter Wasserabspaltung nicht mehr eintreten konnte.

Die in dieser Richtung von Jayne[1] und Ott[2] ausgeführten Versuche haben ohne Zweifel zu Gunsten der Ansichten Fittig's entschieden. Nicht nur geht die Einwirkung von Bittermandelöl auf isobuttersaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (oder Isobuttersäureanhydrid) in ganz glatter Weise vor sich, sondern man erhält hierbei auch die, in diesem Falle ziemlich beständige, Oxyverbindung als Endprodukt. Die Reaction verläuft genau, wie von Fittig vorausgesetzt wurde, nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH.O + \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}H}} - COONa = C_6H_5\cdot CH(OH) - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - COONa$$

Oxypivalinsaures Natrium.

Dass in anderen Fällen, z. B. bei der Bildung der Zimmtsäure oder der Phenylparaconsäure, die Versuche vergeblich waren, die diesen Säuren sicherlich vorangegangenen Oxyverbindungen nachzuweisen, hat eben seinen Grund in der Unbeständigkeit dieser Verbindungen unter den herrschenden Umständen.

So geht die Phenylmilchsäure bei Gegenwart von

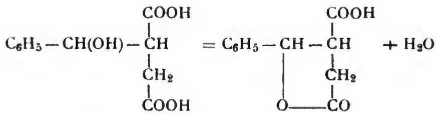
[1] Ann. d. Ch. 216, p. 115.

[2] Ann. d. Ch., p. 61.

Essigsäureanhydrid beim Erhitzen für nur kurze Zeit auf 115° bis 120° in Zimmtsäure über:

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) - CH_2 - COOH = C_6H_5 \cdot CH = CH - COOH + H_2O$$

während die Phenylitamalsäure im Entstehungszustand bei gewöhnlicher Temperatur schon sich in Paraconsäure umsetzt:



Hiermit führt uns der historische Ueberblick über die Entwicklung unserer Kenntniss der Perkin'schen Reaction auf die Gegenwart. Die im vorigen Jahre von Fittig ausführlich dargelegten Anschauungen, wie sie im obigen kurz auseinandergesetzt und begründet sind, haben seitdem weder durch das Experiment noch durch Speculation irgend welchen Einwurf erfahren und sind allgemein anerkannt worden.

Es bleibt hier noch zu erwähnen, dass Fittig, im Verein mit seinen Schülern, in letzter Zeit die Perkin'sche Reaction mit Erfolg auf die Aldehyde der Fettreihe ausgedehnt und damit die allgemeine Giltigkeit der Reaction bewiesen hat.

Einwirkung von Propionaldehyd auf bernsteinsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid.

Bei 140° getrocknetes, fein pulverisirtes bernsteinsaures Natrium wurde im Verhältniss der Moleculargewichte mit Propionaldehyd und Essigsäure-Anhydrid in Röhren eingeschmolzen und etwa 25 bis 30 Stunden auf eine Temperatur von 110° bis 120° erhitzt.

Nach Verlauf dieser Zeit ist die Reaction beendigt. Beim Oeffnen der Röhren tritt meist nur ein ganz geringer Druck auf. Die Masse hat sich braun gefärbt und eine ziemlich feste Consistenz angenommen. Sie wurde mittelst heissem Wasser in einen geräumigen Kolben gespült und das bei der Reaction unzersetzt gebliebene Aldehyd abdestillirt. In dem wässerigen Destillat befindet sich oben auf als schwach gelbgefärbte Schicht wahrscheinlich polymerisirtes Aldehyd, denn bei dem Versuch dasselbe zu destilliren, stieg das Thermometer rasch über 100° und reines Propionaldehyd konnte nicht daraus zurückgewonnen werden. Ausserdem bildet sich bei der Reaction in ziemlicher Menge ein harziges Nebenprodukt, mit dem ebenfalls nichts anzufangen war und das wohl als complicirtes Condensationsprodukt des Aldehyds aufzufassen ist.

Um die entstandene Säure zu gewinnen, wurde die wässerige Lösung des Reactionsproduktes von dem Harze abgegossen, letzteres noch einige Male mit Wasser ausgekocht und die vereinigten Flüssigkeiten von den darin noch gelösten harzigen Bestandtheilen durch Ausschütteln mit Aether befreit.

Die jetzt nur noch schwach gefärbte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Aether 5 bis 6 Male ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine braune krystallinische, stark nach Essigsäure riechende Masse. Die Essigsäure wurde in der Regel auf dem Wasserbade vollständig abgedampft, jedoch auch gelegentlich aus einem Kolben abdestillirt und versucht, neben der Essigsäure eine andere bei der Reaction etwa entstandene, mit Wasserdämpfen flüchtige Säure nachzuweisen, aber sowohl hier als auch bei dem, beim Abdestilliren des Aldehyds erhaltenen wässerigen Destillat, mit negativem Erfolg.

Der Rückstand besteht aus Bernsteinsäure und der neuen Säure; wird das Gemisch mit Chloroform behandelt, so geht nur die letztere in Lösung und bleibt beim Verdunsten derselben in Form einer festen Masse zurück, die eine, von vielen Punkten ausgehende, feinstrahlige Struktur zeigt.

Die Ausbeute an roher Säure beträgt etwas über die Hälfte des Gewichts des angewandten Aldehyds. Bei der Reinigung der Säure erfährt man jedoch nicht unerhebliche Verluste, so dass man im günstigsten Falle nur auf etwa 40 gr reine Säure aus 100 gr verarbeitetem Aldehyd rechnen darf. Diesen Daten entspricht eine praktische Ausbeute von etwa 15 % der theoretisch berechneten Menge.

Das Studium der Säure und ihrer Salze hat ergeben, dass sie eine Lactonsäure ist und in naher Beziehung

zur Paraconsäure steht, wesshalb ich ihr die Bezeichnung «Aethylparaconsäure» beilegen will.

Aethylparaconsäure.

Die Säure lässt sich nur schwer aus Wasser umkrystallisiren; zum Zweck der Reinigung führt man dieselbe daher in das weiter unten zu beschreibende Baryumsalz über, das sich durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Nach 3 bis 4 Umkrystallisationen ist das Salz vollständig rein und kann die Säure dann leicht daraus gewonnen werden.

Die Aethylparaconsäure fühlt sich fettig an. Sie schmilzt bei 85°. In Wasser ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in verfilzten Nadeln. Aus heissem Benzol ist sie in schönen, seideglänzenden Blättchen zu erhalten. In Chloroform ist sie ungemein leicht löslich, ebenso in Aether, etwas schwerer in Lygroin und fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Eine Probe wurde bei 60° getrocknet und analysirt. Nach den Resultaten berechnet sich die empirische Formel der Säure zu $C_7 H_{10} O_4$.

0.1970 gr der Subst. gaben 0.3843 gr CO_2 und 0.1120 gr H_2O.
Für $C_7 H_{10} O_4$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	53.16 %	53.20 %
Wasserstoff	6.33 %	6.32 %

Aethylparaconsaures Silber.

Zwei bis drei Gramm der reinen Aethylparaconsäure wurden in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Auf Zusatz einer concentrirten Silbernitrat-

lösung erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich leicht in kochendem Wasser löst. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in prächtigen, concentrisch gruppirten Nadeln aus.

Das äthylparaconsaure Silber zeichnet sich durch eine grosse Beständigkeit, sowie durch eine vorzügliche Krystallisationsfähigkeit aus.

0.2300 gr der bei 100° getrockneten Subst. gaben 0.2662 gr CO_2 und 0.0722 gr H_2O.

0.2160 gr der Subst. hinterliessen beim Glühen 0.0880 gr Silber.

Für $C_7 H_9 O_4 Ag$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	31.70 %	31.56 %
Wasserstoff	3.40 %	3.48 %
Silber	40.75 %	40.74 %

Aethylparaconsaures Calcium.

Eine verdünnte, wässerige Lösung der Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction geschüttelt. Die Salzbildung geht nur langsam vor sich. Aus der filtrirten und stark eingedampften Lösung scheidet sich das Salz im Exsiccator über Schwefelsäure in glänzenden, spitzen Nadeln aus, die in sehr hübscher Weise zu Büscheln verwachsen sind.

Es krystallisirt mit zwei Molekülen Wasser, die es bei 100° noch zurückhält.

0.1803 gr der lufttrockenen Subst. blieben bei 100° constant, verloren beim Erhitzen auf 130° 0.0170 gr H_2O und gaben 0.0625 gr $Ca SO_4$.

Für $[C_7 H_9 O_4]_2 Ca + 2 H_2O$

	Berechnet	Gefunden
Calcium	10.26 %	10.20 %
Wasser	9.23 %	9.47 %

Für Wasserfreies Salz (0.1633 gr) $[C_7 H_9 O_4]_2 Ca$

	Berechnet	Gefunden
Calcium	11.30 %	11.26 %

Das äthylparaconsaure Calcium ist ungemein leicht löslich in Wasser und nur aus ganz concentrirten Lösungen krystallisirt zu erhalten, sonst scheidet es sich leicht in Efflorescenzen an der Gefässwand ab. Beim Erhitzen auf 120° schmilzt es in seinem Krystallwasser.

Aethylparaconsaures Baryum.

Das Baryumsalz wird in ganz analoger Weise wie das Calciumsalz dargestellt. Es krystallisirt aus der concentrirten Lösung in kleinen, aber wohl ausgebildeten Prismen, und zwar viel leichter als das Calciumsalz, wesshalb es sich auch recht gut zur Reindarstellung der Säure eignet.

0.2614 gr der lufttrockenen Subst. verloren beim Erhitzen auf 130° 0.0285 gr H_2O und lieferten 0.1199 gr $Ba SO_4$.

Für $[C_7 H_9 O_4]_2 Ba + 3 H_2O$

	Berechnet	Gefunden
Baryum	27.13 %	26.97 %
Wasser	10.69 %	10.90 %

Für wasserfreies Salz (0.2329 gr) $[C_7 H_9 O_4]_2 Ba$

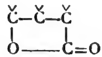
	Berechnet	Gefunden
Baryum	30.38 %	30.27 %

Bei 120° war es in seinem Krystallwasser geschmolzen.

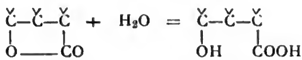
Die Aethylparaconsäure liefert, in der eben beschriebenen Weise mit Basen behandelt, nur eine einzige Reihe von Salzen mit neutraler Reaction, die in Uebereinstimmung mit dem Ergebniss der bisher angeführten Analysen als Derivate einer einbasischen Säure aufzufassen sind und deren Zusammensetzung sich allgemein folgendermassen darstellen lässt:

$[C_7 H_9 O_4] R$ (R=einwerthiges Metall) und $[C_7 H_9 O_4]_2 R_1$ (R_1=2 werthiges Metall).

Enthält die Aethylparaconsäure nun wirklich, — wie durch analoge Fälle angedeutet ist — ausser der Carboxylgruppe einen Lactonring :



so muss sie bei geeigneter Behandlung unter Aufnahme von einem Molecül Wasser unter gleichzeitiger Sprengung der Lactonbindung in eine zweibasische Oxysäure übergehen gemäss dem Schema :



In dem vorliegenden Fall müsste der, der Aethylparaconsäure entsprechenden Oxysäure die empirische Formel

$$(C_7\ H_{10}\ O_4\ +\ H_2\ O)\ =\ C_7\ H_{12}\ O_5$$

zukommen.

In der That liefert auch, wie im Nachstehenden gezeigt werden wird, die Aethylparaconsäure beim Kochen mit Basen Salze der zweibasischen Oxysäure $C_7\ H_{12}\ O_5$, die zu der ersteren in gleicher Beziehung steht, wie die Itamalsäure zur Paraconsäure und desshalb wohl füglich mit Aethylitamalsäure bezeichnet werden kann.

Aethylitamalsaures Calcium.

Eine wässerige Lösung der Aethylparaconsäure wurde mit frisch bereiteter Kalkmilch etwa eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, aus der filtrirten Lösung das darin gelöste Calciumhydroxyd ausgefällt und nach einer weiteren Filtration die Lösung des Salzes auf dem Wasserbade eingedampft. Nach einiger Zeit begann das

Salz sich abzuscheiden; vom Wasserbade weggenommen, löste es sich jedoch beim Erkalten vollständig wieder auf. Ein besonderer Versuch bestätigte, dass es in heissem Wasser etwas schwerer als in kaltem löslich ist. Nach längerem Stehen seiner Lösung im Exsiccator krystallisirt es in sehr zarten, sternförmig gruppirten Nadeln aus.

0.3324 gr der lufttrockenen Subst. verloren, bis zum constanten Gewicht bei 100° erhitzt, 0.0893 gr H_2O; beim Erhitzen auf 130° noch weitere 0.0080 gr H_2O und gaben mit Schwefelsäure 0.1497 gr $Ca\ SO_4$.

Für $C_7\ H_{10}\ O_5\ Ca + 5\ H_2O$

	Berechnet	Gefunden
Calcium	13.16 %	13.23 %
4 ½ Mol. Wasser (bei 100°)	27.40 %	27.50 %
5 Mol. »	29.62 %	29.30 %

Für wasserfreies Salz (0.2351 gr) $C_7\ H_{10}\ O_5\ Ca$

	Berechnet	Gefunden
Calcium	18.70 %	18.73 %

Das Salz entspricht somit seiner Zusammensetzung nach, wie erwartet wurde, dem Calciumsalz einer zweibasischen Oxysäure $C_7\ H_{12}\ O_5$ (Aethylitamalsäure), die sich in einfacher Weise, wie oben angeführt, von der Aethylparaconsäure ableitet.

Das äthylitamalsaure Calcium hält, wie aus der Analyse hervorgeht, bei 100° ein halbes Molekül Krystallwasser zurück. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol vollständig ausgefällt.

Aethylitamalsaures Baryum.

Das äthylitamalsaure Baryum wurde in analoger Weise wie das Calciumsalz dargestellt; es verhält sich auch in seinen Eigenschaften genau wie dieses. In kaltem Wasser ist es bedeutend leichter löslich als in heissem. Beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure scheidet es sich mit drei Molecülen Krystallwasser aus,

die es erst beim Erhitzen auf 175° vollständig verliert; ein halbes Molecül Krystallwasser hält es mit besonderer Zähigkeit fest. In Alkohol ist es unlöslich.

0.2492 gr der lufttrockenen Subst. verloren beim Erhitzen auf 135° — 0.0324 gr H_2O. Zum constanten Gewicht bei 175° erhitzt, ergab sich ein Wasserverlust von insgesammt 0,0355 gr H_2O. Mit Schwefelsäure ergaben sich 0.1599 gr Ba SO_4.

Für $C_7\ H_{10}\ O_5\ Ba\ +\ 3\ H_2O$

	Berechnet	Gefunden
Baryum	37.53 %	37.73 %
2 ½ Mol. Wasser (bei 135°)	12.33 %	13.00 %
3 Mol. » (bei 175°)	14.79 %	14.22 %

Für wasserfreies Salz (0.2137) $C_7\ H_{10}\ O_0\ Ba$

	Berechnet	Gefunden
Baryum	44.05	43.99

Aethylitamalsaures Silber.

Das Silbersalz wurde aus dem Calciumsalz durch Zusatz einer concentrirten Silberlösung erhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur gefällt, ist es so zersetzlich, dass selbst eine Silberbestimmung nicht zu lohnen schien. Dagegen ist der in der Siedhitze erhaltene Niederschlag etwas beständiger. Die Analyse der bei 60° getrockneten Substanz ergab ein, unter diesen Umständen befriedigendes Resultat.

0.2268 gr Subst. lieferten 0.1759 gr CO_2 und 0.0517 gr H_2O
0.2283 gr Subst. hinterliessen beim Glühen 0.1268 gr Silber.

Für $C_7\ H_{10}\ O_5\ Ag_2$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	21.54 %	21.16 %
Wasserstoff	2.56 %	2.53 %
Silber	55.38 %	55.54 %

Aethylitamalsäure.

Es wurde der Versuch gemacht, durch Zersetzung des Baryumsalzes mittelst Salzsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses der letzteren, die Säure frei zu

machen. Es wurde direkt mit Aether ausgeschüttelt und derselbe bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lassen. Aber hier sowohl wie bei Ausführung des Versuchs bei noch niederer Temperatur hinterblieb stets Aethylparaconsäure.

Die Aethylitamalsäure zerfällt somit im Entstehungszustande in Wasser und die Lactonsäure.

Fasst man die bisherigen Resultate der Untersuchung zusammen, so gewinnt man die Ueberzeugung, dass hier ein vollkommen analoger Fall vorliegt, wie er bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf bernsteinsaures Natrium von Fittig und Jayne beobachtet wurde; der Unterschied ist nur der, dass an die Stelle des Radicals Phenyl (C_6H_5), das Radical Aethyl (C_2H_5) getreten ist.

Die Constitution der erhaltenen Verbindungen geht direkt aus ihrer Bildungsweise hervor. Die Einwirkung von Propionaldehyd auf bernsteinsaures Natrium erfolgt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Propionaldehyd}}{C_2H_5 - CHO} + \underset{\text{Bernsteinsaur. Natrium}}{\begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CH_2 - CH_2 - COONa \end{matrix}}$$

$$= \underset{\text{Aethylitamalsaures Natrium.}}{C_2H_5 - CH(OH) - \begin{matrix} CO.ONa \\ | \\ CH \end{matrix} - CH_2 - COONa}$$

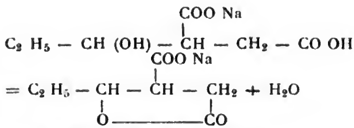
Dieses Natriumsalz geht unter der Einwirkung von Essigsäure, beim Kochen des Reactionsproduktes mit Wasser, in das saure Salz über, das seinerseits direkt in Wasser und äthylparaconsaures Natrium zerfällt:

I.

$$C_2H_5 - CH(OH) - \begin{matrix} COONa \\ | \\ CH \end{matrix} - CH_2 - COONa + CH_3 - CO.OH$$

$$= C_2H_5 - CH(OH) - \begin{matrix} COONa \\ | \\ CH \end{matrix} - CH_2 - COOH + CH_3 - CO.ONa$$

II.



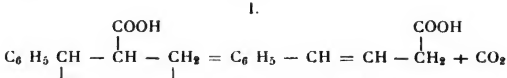
Aethylparaconsaures Natrium.

Die Destillation der Aethylparaconsäure.

Die einbasischen Lactonsäuren zeigen beim Erhitzen ein eigenthümliches Verhalten; sie spalten Kohlensäure ab und gehen der Hauptsache nach in ungesättigte Säuren über, als Nebenprodukte entstehen die damit isomeren Lactone.

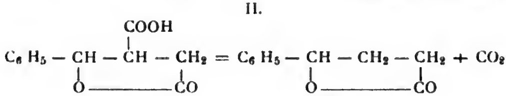
Bei der Phenylparaconsäure verläuft die Reaction in folgender Weise:

I.



Phenlisyocrotonsäure.

II.



Phenylbutyrolacton.

Während die Constitution der Lactone sich direkt aus der der Lactonsäuren ergibt, bleibt für die ungesättigten Säuren die Consitution in den einzelnen Fällen unentschieden. Sie lassen sich zwar sämmtlich in die isomeren Lactone überführen und danach ist das γ-Kohlenstoffatom ein ungesättigtes, aber dieses kann entweder

mit dem β- oder dem δ-Kohlenstoffatom mit zwei Valenzen verbunden sein. Letzterer Fall ist bei der Phenylisocrotonsäure unmöglich, weil das δ-Kohlenstoffatom dem Benzolring angehört; aus diesem Grunde kann ihre Constitution nicht für alle Fälle massgebend sein.

Bei der Aethylparaconsäure waren beide Möglichkeiten vorhanden, es konnte sich ebensogut Aethylisocrotonsäure oder Hydrosorbinsäure bilden. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

Etwa 20 gr der reinen, vollständig getrockneten Aethylparaconsäure wurden in einem Destillirkölbchen vorsichtig erwärmt. Die Säure schmolz zu einer farblosen Flüssigkeit, die bald eine rothbraune Färbung annahm. Zu gleicher Zeit entwickelte sich lebhaft Kohlensäure und bei etwa 200° begann die Flüssigkeit überzudestilliren. Das Thermometer stieg allmählig bei der Destillation auf nahezu 300° und in dem Kölbchen hinterblieb in geringer Menge ein kohliger Rückstand.

Nachweis des Caprolactons.

Das Destillat wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Es schieden sich hierbei geringe Mengen eines neutralen Körpers ab, der den bekannten aromatischen Lactongeruch besass. Derselbe wurde direkt in Aether aufgenommen und nach Abdestilliren des Aethers am Rückflusskühler mit Barytwasser eine Stunde lang gekocht, das überschüssige Barythydrat alsdann ausgefällt und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Der syrupartige Rückstand wurde der Reinigung wegen in Alkohol aufgenommen. Beim Verdunsten der filtrirten Lösung hinterblieb das Salz als eine weisse, äusserst spröde Kruste.

0,2078 gr der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,1208 gr Ba SO_4

Für $[C_6H_{11}O_3]_2$ Ba

	Berechnet	Gefunden
Baryum	34.34 %	34.18 %

Wie erwartet ergab die Analyse des Salzes die Zusammensetzung des oxycapronsauren Baryum, das aus dem Caprolacton in folgender Weise entstanden ist :

$$2\,(C_6H_{10}O_2) + Ba(OH)_2 = [C_6H_{11}O_3]_2\,Ba$$

Caprolacton. oxycaprons. Baryum.

Die ungesättigte Säure und ihre Salze.

Die vom Lacton befreite schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt und die ungesättigte Säure mit Wasserdämpfen überdestillirt. Das Destillat war stark milchig getrübt und besass denselben schweissartigen Geruch, wie er für die Hydrosorbinsäure charakteristisch ist. Es wurde mit kohlensaurem Natrium unter gelindem Erwärmen neutralisirt und auf dem Wasserbade fast zur Trockene eingedampft.

Zur Gewinnung der Säure wird das erhaltene Natriumsalz am besten in einem engen Cylinder mit einem kalten Gemisch gleicher Volumen conc. Schwefelsäure und Wasser zersetzt. Die Säure scheidet sich dabei als klare Schicht auf der Oberfläche der Lösung ab und kann direkt abgehoben werden. Der in der Flüssigkeit noch gelöst gebliebene Theil wurde in wenig Aether aufgenommen und nach Abdestilliren des letzteren mit der Hauptmenge destillirt.

Die Säure ging nahezu constant bei 208° (Quecksilber ganz im Dampf) über. Sie besitzt den Geruch der Hydrosorbinsäure, löst sich ziemlich schwer in Wasser

und konnte bei — 18° nicht fest erhalten werden. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig.

Die Analyse ergab auf die empirische Formel $C_6H_{10}O_2$ stimmende Werthe :

I. 0.2738 gr der Subst. gaben 0.6375 gr CO_2 und 0.2069 gr H_2O.
II. 0.2316 gr der Subst. 0.5381 gr CO_2 und 0.1841 gr H_2O.

Für $C_6H_{10}O_2$

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	63.16 %	63.49 %	63.36 %
Wasserstoff	8.77 %	8.39 %	8.83 %

Die Eigenschaften der Säure stimmen genau mit denjenigen der Hydrosorbinsäure überein; auch der Siedepunkt der letzteren ist zu 208° (corr.) angegeben [1].

Das Baryumsalz der ungesättigten Säure.

Dasselbe wurde durch Neutralisation eines Theils des wässerigen Destillats der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Das Salz ist leicht in Wasser löslich; es krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in Büscheln von feinen, glänzenden Nadeln aus. Die Krystalle sind wasserfrei.

0.1915 gr lieferten 0.1233 gr $BaSO_4$

Für $[C_6H_9O_2]_2$ Ba

	Berechnet	Gefunden
Baryum	37.74 %	37.86 %

Dieselben Eigenschaften sind von Fittig und Barringer [2] für das hydrosorbinsaure Baryum angegeben.

[1] Landsberg. Inaug. Dissert. Strassburg 1879.

[2] Ann. d. Ch. 161. p 311.

Das Calciumsalz der ungesättigten Säure.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde ganz reine Säure von dem Siedepunkt 208° verwendet. Dieselbe wurde mit Wasser und kohlensaurem Kalk bis zur neutralen Reaction gekocht. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Salz in sternförmig gruppirten Nadeln aus, die beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder auflösen. — Nach längerem Verweilen im Exsiccator krystallisirt es mit einem Molecül Wasser aus.

I. 0.2510 gr der lufttrockenen Subst. verloren beim Erhitzen auf 120° — 0.0125 gr Wasser und gaben 0.1223 gr $CaSO_4$.

II. 0.2793 gr der lufttrockenen Subst. verloren bei 120° 0.0176 gr Wasser.

Für $[C_6H_9O_2]_2$ Ca + H_2O

	Berechnet	Gefunden I	Gefunden II
Calcium	15.03 %	15.07 %	—
1 Mol. Wasser	6.34 %	4.98 %	6.30 %

Des genauen Vergleiches halber mit hydrosorbinsaurem Calcium wurde auch letzteres dargestellt. Beide Salze verhalten sich in dem bisherigen vollkommen gleich.

Die Bestimmung ihrer Löslichkeitsverhältnisse nach Victor Meyer ergab folgendes :

5.3520 gr der bei etwa 19° gesättigten Lösung von hydrosorbinsaurem Calcium ergaben einen Gehalt von

0.4180 gr $[C_6H_9O_2]_2Ca$

In 100 Theilen der Lösung sind demnach 7.83 Theile Calciumsalz enthalten.

2.1410 gr der bei nahezu gleichen Temperaturverhältnissen erhaltenen Lösung des Calciumsalzes der ungesättigten Säure ergaben :

0.1817 gr $[C_6H_9O_2]_2Ca$.

Dementsprechend kommen auf 100 Theile dieser Lösung 8.49 Theile Calciumsalz.

Diese Resultate zeigen, in Erwägung des Umstandes, dass die Versuchsbedingungen in beiden Fällen nicht absolut die gleichen waren, eine genügende Uebereinstimmung, um uns in der Vermuthung der Identität beider Salze zu bestärken.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass Landsberg bei seinen Untersuchungen über die Hydrosorbinsäure ein etwas anderes Resultat als das obige erhielt, indem er fand, dass in 100 Theilen der bei 16° gesättigten Lösung von hydrosorbinsaurem Calcium nur 5.85 Theile Salz enthalten waren.

Das Silbersalz der ungesättigten Säure.

Dasselbe fällt als ein weisser Niederschlag bei Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung des Calciumsalzes nieder. Es ist in heissem Wasser etwas leichter als in kaltem löslich, lässt sich aber nicht daraus umkrystallisiren. Der Niederschlag wurde mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und für die Analyse bei 80° getrocknet.

0.2090 gr Subst. lieferten bei der Verbrennung 0.2508 gr CO_2 und 0.0773 gr H_2O

0.2105 gr Subst. hinterliessen beim Glühen 0.1028 gr Ag.

Für $[C_6H_9O_2]$ Ag.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	32.58 %	32.73 %
Wasserstoff	4.07 %	4.11 %
Silber	48.87 %	48.84 %

In ähnlicher Weise wie das vorliegende, ist das hydrosorbinsaure Silber von Fittig und Barringer beschrieben worden.

Verhalten der ungesättigten Säure gegen Schwefelsäure.

Wie bekannt[1], erfahren die ungesättigten Säuren, bei denen das γ-Kohlenstoffatom ein ungesättigtes ist, durch Einwirkung von Schwefelsäure in der Wärme eine Umlagerung in die isomeren Lactone. Um die ungesättigte Säure auf ihr diesbezügliches Verhalten zu prüfen, wurden 2 gr derselben mit der 5-fachen Menge Schwefelsäure (1 vol. conc. H_2SO_4 + 1 vol. H_2O) versetzt und am Rückflusskühler auf einem Drahtnetz vorsichtig erhitzt. Noch ehe die Flüssigkeit ins Sieden kam, löste sich die ungesättigte Säure fast momentan in der Schwefelsäure auf. Die rothbraune Lösung wurde noch einige Zeit digerirt, und nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser, mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein schwach gelbgefärbtes Oel. Auf Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium schied sich die Hauptmenge desselben an der Oberfläche ab. Es wurde direkt mit einer Pipette abgehoben und destillirt. Die Uebereinstimmung desselben in seinem Geruch, seinem Siedepunkt (220°) sowie seinem allgemeinen Verhalten nach mit Caprolacton liess es als solches erkennen, — Das daraus durch Kochen mit Barythydrat erhaltene Baryumsalz, besass die erwartete Zusammensetzung des oxycapronsauren Baryums.

0.1990 gr der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.1161 gr $BaSO_4$.

Für $[C_6H_{11}O_3]_2$ Ba

	Berechnet	Gefunden
Baryum	34.34 %	34.30 %

1 Ann. d. Ch. 227. Anm. Fittig's auf S. 261.

Verhalten der ungesättigten Säure gegen Bromwasserstoff.

Bringt man die ungesättigte Säure mit dem gleichen Volumen rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure zusammen, so vereinigen sich die beiden Flüssigkeiten unter gelinder Erwärmung, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Additionsprodukt als schwerflüssiges Oel ab. Nimmt man hingegen statt gleicher Volumen die doppelte Menge Bromwasserstoffsäure, so bleibt das Bromwasserstoffadditionsprodukt gelöst und wird erst auf Zusatz von Wasser abgeschieden. — Dasselbe Verhalten haben Stahl[1] und Landsberg[2] bei der Hydrosorbinsäure beobachtet.

Die gebromte Säure musste beim Kochen mit Wasser das Caprolacton geben. Etwa 2 gr derselben wurden mit 20 ccm Wasser versetzt und in einem kleinen Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt. Nach etwa zwei Stunden war das Oel vollständig verschwunden. Die heisse, klare Lösung trübte sich vorübergehend beim Erkalten — eine ganz allgemeine Eigenschaft der wässerigen Lösung von Lactonen. Sie wurde mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht, und der neutrale Körper mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe besass den bekannten Lactongeruch und wurde direkt in das Baryumsalz übergeführt.

Hier folgt die Analyse des letzteren:

0.2603 gr der bei 100° getrockneten Subst. gaben 0.1520 $BaSO_4$

Für $[C_6H_{11}O_3]_2$ Ba (Oxycapronsaures Baryum)

	Berechnet	Gefunden
Baryum	34.34	34.34.

[1] Stahl. Inaug. Dissert. Tübingen 1876.

[2] Landsberg. Inaug. Distert. Strassburg 1879.

Spaltungsprodukte der ungesättigten Säure beim Schmelzen mit Kali.

Als entscheidendes Moment für den Beweis der Constitution der ungesättigten Säure musste ihr Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat angesehen werden.

Es war klar, dass im Fall ihrer Identität mit Hydrosorbinsäure sie, wie diese[1], Essigsäure und Buttersäure liefern musste, während bei Annahme der anderen möglichen Constitution :

$$CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - COOH$$

ausschliesslich Propionsäure zu erwarten war.

Der Versuch hat in ersterem Sinne entschieden.

Die von meinen Versuchen mir noch übrig gebliebenen 4.5 gr der ungesättigten Säure wurden in das Kaliumsalz verwandelt und dieses auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene eingedampft. Nachdem in einem Silbertiegel etwa 15 gr Kalihydrat unter Zusatz von etwas Wasser zum Schmelzen gebracht waren, wurde das Kaliumsalz in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren mit einem Silberspatel nach und nach eingetragen.

Mittelst einer ganz kleinen Flamme wird der Tiegel vorsichtig weiter erhitzt, bis die Anfangs sehr lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas nachgelassen hat, wodurch das Ende des Processes angezeigt ist.

Die Reactionsmasse wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure stark angesäuert und so lange abdestillirt, bis das übergehende Wasser nicht mehr sauer reagirte. Das Destillat wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, die Lösung fast zur Trockene eingedampft und der Rückstand in einem möglichst engen Cylinder mit

[1] Fittig und Kachel. Ann. d. Ch. 168, p. 289.

Schwefelsäure (1 vol. conc. H_2SO_4 + 1 vol. H_2O) zersetzt. Es schied sich auf der Oberfläche eine ziemliche Menge von Säure als ölige Schicht ab.

Dieselbe wurde abgehoben und durch Destillation in zwei Fractionen von 100°—145° und 145°—165° getrennt. War Buttersäure vorhanden, so musste diese vorzugsweise in der letzten Fraction vorhanden sein.

Dieselbe wurde mit kohlensaurem Kalk und Wasser bis zur neutralen Reaction gekocht, die Lösung abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis auf ein ganz kleines Volumen eingedampft. Es schied sich hierbei Salz in reichlicher Menge aus. Die Mutterlauge wurde davon abfiltrirt und das erhaltene Salz aus Wasser umkrystallisirt. Das Verhalten der kaltgesättigten Lösung beim Erwärmen und Erkalten, charakterisirten dasselbe vollkommen als normales buttersaures Calcium; auch die Analyse ergab einen hierauf genau stimmenden Werth:

0.1662 gr der bei 100° getrockneten Subst. gaben 0.1057 gr $CaSO_4$.

Für $[C_4H_7O_3]_2Ca$

	Berechnet	Gefunden
Calcium	18.69 %	18.71 %

Dass bei Anwendung von ursprünglich nur 4.5 gr Säure zur Zersetzung der Nachweis der Essigsäure nicht mit derselben Schärfe wie der der Buttersäure gelingen würde, war nach den Versuchen von Fittig und Barringer[1] vorauszusehen. Doch wurde der Versuch gemacht, dieselbe mittelst fractionirter Neutralisation von der Buttersäure zu trennen und wenigstens annäherungsweise durch Analyse festzustellen.

Mit der stark sauren Lösung, von der die Säureschicht abgehoben war, wurde die Mutterlauge von dem

[1] Anm. der Chemie, 161.

oben erhaltenen Calciumsalz vereinigt und daraus die organischen Säuren abdestillirt. Das Destillat wurde mit der ersten Fraction (100°—145°) zusammengebracht, zu ²/₃ mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und mit Wasserdämpfen überdestillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Das rückständige Natriumsalz wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die frei gemachte Säure vollständig abdestillirt. Das Destillat besass noch deutlich den Geruch nach Buttersäure. Es wurde ebenfalls zu ²/₃ mit Natriumcarbonat neutralisirt und die noch freie Säure abdestillirt. Der Rückstand musste der Hauptsache nach essigsaures Natrium sein. Er wurde stark eingedampft und aus der concentrirten Lösung das Silbersalz ausgefällt und letzteres nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser analysirt :

0.1861 gr hinterliessen beim Glühen 0.1156 gr Silber.

Für essigsaures Silber ($C_2 H_3 O_2 Ag$)

	Berechnet	Gefunden
Silber	64.67	62.12

Für buttersaures Silber ($C_4 H_7 O_2 Ag$)

	Berechnet
Silber	55.38

Da buttersaures Silber in Wasser schwerer löslich ist als essigsaures, so durfte man annehmen, dass das in der Mutterlauge zurückgebliebene Silbersalz ein günstigeres Resultat liefern würde.

In der That wurde durch Eindampfen derselben und Auskrystallisation ein zweites Produkt erhalten, das dem essigsauren Silber seiner Zusammensetzung nach schon näher stand als das vorige.

0.1826 gr hinterliessen beim Glühen

0.1149 gr Silber = 62.92 %.

Dieses Salz bestand entschieden der Hauptsache nach aus essigsaurem Silber, dem aber immer noch etwas

buttersaures beigemengt war. — Ich liess es bei diesem Ergebniss bewenden, da es nicht wahrscheinlich war, dass mir eine vollkommenere Trennung bei den geringen Mengen gelingen würde.

Sicherlich geht aus dem vorliegenden Versuch hervor, dass die ungesättigte Säure beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht Propionsäure, sondern Buttersäure und Essigsäure liefert und dass ihr somit diesem Verhalten nach die Constitution der Hydrosorbinsäure:

$$CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$$

zuzuschreiben ist.

Schlusswort.

Nach diesen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass die aus der Aethylparaconsäure durch Destillation erhaltene, ungesättigte Säure identisch ist mit Hydrosorbinsäure; beweisend hierfür ist die Uebereinstimmung der Säuren in ihrem physikalischen Verhalten, in den Eigenschaften aller ihrer Salze, in ihrem chemischen Verhalten gegen Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure und endlich ganz besonders die Uebereinstimmung in den Zersetzungsprodukten mit Kalihydrat.

Es folgt hieraus, dass die Haupt-Reaction bei der Destillation der Aethylparaconsäure in folgendem Sinne verläuft:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH_3-CH_2-CH-CH-CH_2 = CH_3-CH = CH-CH_2-CH_2 + CO_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\quad O \text{———} CO \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad COOH \end{array}$$

und **nicht** analog ist derjenigen bei der Bildung der Phenylisocrotonsäure aus Phenylparaconsäure.

Es ist ferner hierdurch angezeigt, diejenigen ungesättigten Säuren, die gleichfalls durch Destillation von substituirten Paraconsäuren entstanden sind und für die ihre Constitution nicht besonders bewiesen ist, nicht — wie es bisher geschehen — als Derivate der Isocrotonsäure sondern als analog der Hydrosorbinsäure constituirt aufzufassen.

Hiernach wäre die von Schneegans[1] aus der Hexylparaconsäure erhaltene Decylensäure nicht als

$$C_6H_{13} - CH = CH - CH_2 - COOH$$

sondern als

$$C_5H_{11} - CH = CH - CH_2 - CH_2 - COOH$$

constituirt anzusehen.

Hiermit halte ich die vorliegende Untersuchung für abgeschlossen. Sie beweist, dass das Condensirungsbestreben zwischen Aldehyden und Bernsteinsäure sich nicht nur erstreckt — wie Schneegans gezeigt hat — von den aromatischen Aldehyden auf diejenigen der Fettreihe mit hohem Kohlenstoffgehalt wie z. B. Oenanthol und Valeraldehyd, die sich ihrem allgemeinen Verhalten nach ziemlich eng an die aromatischen Aldehyde anschliessen, sondern, dass es sich auch ausdehnt auf die niederen Glieder der Aldehydreihe in der Klasse der Fettkörper; in letzteren Fällen allerdings in etwas geschwächtem Maasse in Folge der hier stark ausgeprägten Tendenz zur Polymerisation.

[1] Inaug. Dissert. Strassburg 1884.